

Method for producing self- emulsifiable aqueous polyurethane resins having improved characteristics

Patent number: US2003004264
Publication date: 2003-01-02
Inventor: MAIER ALOIS (DE); INGRISCH STEFAN (DE); KERN ALFRED (DE)
Applicant:
Classification:
- international: C08K3/00
- european: C08G18/08B6C; C08G18/12; C08G18/66P2A
Application number: US20020129291 20020430
Priority number(s): DE19991059170 19991208; WO2000EP12355 20001207

Also published as:

WO0142327 (A1)
 US6855764 (B2)
 DE19959170 (A1)
 EP1237970 (B1)

[Report a data error here](#)

Abstract of US2003004264

A method for the production of self-emulsifiable, aqueous polyurethane resins having improved characteristics is described, in which a) first a premix of polyol component (A), consisting of 5 to 25 parts by weight of at least one diol (A) (i) having a molar mass of 500 to 5000 Dalton, 0.5 to 5 parts by weight of at least one polyhydroxyalkane (A) (ii) and 0 to 5 parts by weight of at least one anionically modifiable dihydroxyalkane-carboxylic acid (A) (iii), and 0 to 9 parts by weight of a solvent component (B) is prepared, b) 5 to 50 parts by weight of a polyisocyanate component (C) is reacted with 11 to 39 parts by weight of the premix from stage a) to give a polyurethane preadduct, c) the polyurethane preadduct from stage b) is reacted with either 5 to 33 parts by weight of the premix from stage a) or 0.5 to 5 parts by weight of an anionically modifiable dihydroxyalkane-carboxylic acid (A) (iii) to give a polyurethane prepolymer, d) the polyurethane prepolymer from stage c) is then mixed with a prepared mixture of 5 to 225 parts by weight of water, 0.5 to 4 parts by weight of a neutralizing component (D) and 0 to 1 part by weight of an antifoam component (E) and thereafter or simultaneously e) the aqueous polyurethane prepolymer from stage d) is reacted with 0.025 to 4 parts by weight of a chain-extending component (F). The polyurethane resins according to the invention not only are distinguished by a cost-effective and technically simple production method but also have excellent mechanical characteristics (tensile strength, elongation, hardness) and good performance characteristics (solids content, particle size, viscosity).

Data supplied from the [esp@cenet](mailto:esp@cenet.com) database - Worldwide



⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 199 59 170 A 1

⑯ Int. Cl. 7:
C 08 L 75/04
C 08 G 18/12
C 09 D 175/04
C 09 J 175/04
C 09 K 3/10

⑯ Anmelder:
SKW Bauchemie GmbH, 83308 Trostberg, DE

⑯ Erfinder:
Maier, Alois, Dr., 84549 Engelsberg, DE; Ingrisch, Stefan, Dr., 83358 Seebuck, DE; Kern, Alfred, Dr., 84558 Kirchweidach, DE

⑯ Entgegenhaltungen:
DE 198 12 751 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑯ Verfahren zur Herstellung von selbstemulgierbaren wässrigen Polyurethan-Harzen mit verbesserten Eigenschaften

⑯ Es wird ein Verfahren zur Herstellung von selbstemulgierbaren, wässrigen Polyurethan-Harzen mit verbesserten Eigenschaften beschrieben, wobei man
 a) zunächst eine Vormischung aus einer Polyol-Komponente (A), bestehend aus 5 bis 25 Gew.-Teilen eines Diols (A) (i) mit einer Molekularmasse von 500 bis 5000 Dalton, 0,5 bis 5 Gew.-Teilen eines Polyhydroxyalkans (A) (ii) sowie 0 bis 5 Gew.-Teilen einer anionisch modifizierbaren Dihydroxylalkancarbonsäure (A) (iii) und 0 bis 9 Gew.-Teilen einer Lösemittel-Komponente (B) herstellt,
 b) 5 bis 50 Gew.-Teile einer Polyisocyanat-Komponente (C) mit 11 bis 39 Gew.-Teilen der Vormischung aus Stufe a) zu einem Polyurethan-Preaddukt umsetzt,
 c) das Polyurethan-Preaddukt aus Stufe b) entweder mit 5 bis 33 Gew.-Teilen der Vormischung aus Stufe a) oder 0,5 bis 5 Gew.-Teilen einer anionisch modifizierbaren Dihydroxylalkancarbonsäure (A) (iii) zu einem Polyurethan-Prepolymer umsetzt,
 d) das Polyurethan-Prepolymer aus Stufe c) dann mit einem vorgefertigten Gemisch aus 5 bis 225 Gew.-Teilen Wasser, 0,5 bis 4 Gew.-Teilen einer Neutralisations-Komponente (D) und 0 bis 1 Gew.-Teilen einer Entschäumer-Komponente (E) vermischt und anschließend oder gleichzeitig
 d) das wässrige Polyurethan-Prepolymer aus Stufe d) mit 0,025 bis 4 Gew.-Teilen einer Kettenverlängerungs-Komponente (F) umsetzt.

Die erfindungsgemäßen Polyurethan-Harze zeichnen sich nicht nur durch ein kosteneffizientes und technisch einfaches Herstellungsverfahren aus, sondern ...

DE 199 59 170 A 1

DE 199 59 170 A 1

DE 199 59 170 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von selbstemulgierbaren wässrigen Polyurethan-Harzen mit verbesserten Eigenschaften sowie deren Verwendung als Bindemittel im Baubereich für ein- oder zweikomponentige Beschichtungen, Dichtstoffe, Klebstoffe, Lacke, Membranen, Sportbodenbeläge und Versiegelungen.

Wässrige Polyurethan-Dispersionen gewinnen in bauchemischen Anwendungen aufgrund von ökologischen, ökonomischen und physiologischen Gesichtspunkten immer mehr an Bedeutung. In der Bauchemie werden insbesondere isocyanatfreie und lösemittelarme bzw. lösemittelfreie Polyurethan-Dispersionen mit einem ausreichend hohen Festkörpergehalt an Polyurethan-Polymer und hervorragenden mechanischen Eigenschaften gewünscht, die mit Hilfe von technisch einfachen und zugleich universellen Herstellungsverfahren zugänglich gemacht werden können.

Die Chemie und Technologie der wasserbasierenden Polyurethane ist seit vielen Jahren bekannt und wird in einer großen Zahl von Veröffentlichungen im Detail beschrieben, z. B. D. Dieterich, K. Uhlig in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition 1999 Electronic Release, Wiley-VCH; D. Dieterich in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Bd. E20, H. Bartl, J. Falbe (Hrsg.), Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1987, S. 1641 ff.; D. Dieterich, Prog. Org. Coat. 9 (1981) 281–330; J. W. Rostauser, K. Nachtkamp, Journal Of Coated Fabrics 16 (1986) 39–79; R. Arnoldus, Surf. Coat. 3 (Waterborne Coat.) (1990), 179–98.

Der Prepolymer Mixing Process und der Solvent Process zur Herstellung von Polyurethan-Dispersionen sind allgemein bekannt und für die technische Produktion von großem Interesse.

Bei dem sog. Prepolymer Mixing Process bzw. Präpolymer-Mischverfahren (vgl. Patentanmeldungen WO 98/05886, DE-OS 197 53 222 und EP-A 0 919 579) wird meist mit großen Mengen an hochsiedenden und wasserlöslichen Solventien, wie bspw. N-Methylpyrrolidon, gearbeitet, um die Viskosität der Polyurethan-Prepolymere zu verringern. Diese Lösemittel werden nach der Herstellung der Polyurethan-Dispersion nicht mehr entfernt und verbleiben im Endprodukt. Bei der Auftröcknung der Polyurethan-Dispersionen bzw. der daraus hergestellten Produkte werden diese Lösemittel freigesetzt und gelangen in die Umwelt. Der Prepolymer Mixing Process ist eine Eintopsynthese, bei der alle Komponenten zusammengemischt und in einer Polyadditionsreaktion zu einem Polyurethan-Prepolymer umgesetzt werden, das anschließend neutralisiert, dispergiert und kettenverlängert wird. Dieses Verfahren ist nicht nur einfach und rationell, sondern bietet auch die Möglichkeit zur Herstellung von Polyurethan-Prepolymeren mit vielen synthetischen Variationen.

Bei dem sog. Solvent Process bzw. Aceton-Verfahren wird die gesamte Synthese der Polyurethan-Polymer in Gegenwart von großen Mengen an niedrigsiedenden und wasserlöslichen Solventien, wie bspw. Aceton oder Methylethylketon, durchgeführt (vgl. US 5 804 647, US 5 852 104, DE-OS 197 19 515, US 5 840 823 und EP-A 877 041). Die Solventien müssen nach der Herstellung der Polyurethan-Dispersion durch eine aufwendige und kostenintensive Destillation wieder entfernt werden, die resultierende Polyurethan-Dispersionen sind daher weitgehend lösemittelfrei. Weitere Vorteile des Solvent Process sind die hohen Festkörpergehalte, die exzellenten Materialeigenschaften und die geringen Mengen der zur Stabilisierung der Polyurethan-Dispersionen benötigten, hydrophilen Gruppen. Der Solvent Process ist in seiner Durchführung kompliziert und wirtschaftlich nicht optimal, was gerade im Hinblick auf bauchemische Anwendungen einen großen Nachteil darstellt.

Außerdem gibt es noch verschiedene Kombinationen aus Prepolymer Mixing Process und Solvent Process (vgl. DE-OS 197 22 862), die ebenfalls nicht ganz unproblematisch sind. Der Prepolymer Mixing Process kann bspw. auch mit einem Gemisch aus niedrig- und hochsiedenden Solventien durchgeführt werden, wobei später nur der niedrig siedende Anteil destillativ entfernt wird. Beim Solvent Process kann bspw. auch der komplette Aufbau der Polyurethan-Dispersion in die wässrige Phase verlegt werden.

Der Prepolymer Mixing Process ist mit einigen gravierenden Nachteilen verbunden. Die mechanischen Eigenschaften (Dehnung, Zugfestigkeit, Härte) sind aufgrund der mehr oder weniger unkontrollierbaren Reaktionskinetik des Herstellungsverfahrens meist unbefriedigend. Zur Erzielung eines brauchbaren Eigenschaftsprofils werden im Gegensatz zum Solvent Process große Mengen an niedermolekularen Diolen benötigt, was wiederum einen erhöhten Bedarf an hydrophilen Gruppen nach sich zieht. Bei Verwendung großer Mengen an hydrophilen Gruppen (Trialkylammoniumcarboxylat) zur Stabilisierung – insbesondere bei hydrophoben polymeren Polyolen als polyurethane backbones – treten im Stadium der Dispergierung des Polyurethan-Prepolymers Probleme auf. Das im Gleichgewicht vorliegende Trialkylamin (Neutralisationsmittel) beschleunigt die Isocyanat/Wasser-Reaktion extrem, wodurch ein Großteil der freien Isocyanat-Gruppen in kurzer Zeit verloren geht. Die Verarbeitungszeit des Polyurethan-Prepolymers zwischen Beginn der Dispergierung und dem Ende der Kettenverlängerung mit Polyaminen wird somit drastisch eingeschränkt. Beim Überschreiten der Verarbeitungszeit wird das Kettenverlängerungsmittel unter Umständen nicht mehr vollständig eingebaut, der pH-Wert und die Viskosität der Polyurethan-Dispersion steigen stark an.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von wässrigen Polyurethan-Dispersionen zu entwickeln, welches die genannten Nachteile des Standes der Technik nicht aufweist, sondern in technisch einfacher und umweltschonender Weise realisiert werden kann.

Diese Aufgabe wurde erfundungsgemäß dadurch gelöst, dass man

- a) zunächst eine Vormischung aus einer Polyol-Komponente (A), bestehend aus 5 bis 25 Gew.-Teilen eines Diols (A) (i) mit einer Molmasse von 500–5000 Dalton, 0,5 bis 5 Gew.-Teilen eines Polyhydroxyalkans (A) (ii) sowie 0 bis 5 Gew.-Teilen einer anionisch modifizierbaren Dihydroxyalkancarbonsäure (A) (iii) und 0 bis 9 Gew.-Teilen einer Lösemittel-Komponente (B) herstellt,
- b) 5 bis 50 Gew.-Teilen einer Polyisocyanat-Komponente (C) mit 11 bis 39 Gew.-Teilen der Vormischung aus Stufe a) zu einem Polyurethan-Preaddukt umsetzt, wobei das NCO/OH-Equivalentverhältnis in dieser Stufe 1,75 bis 8,0 beträgt,
- c) das Polyurethan-Preaddukt aus Stufe b) entweder mit 5 bis 33 Gew.-Teilen der Vormischung aus Stufe a) oder 0,5 bis 5 Gew.-Teilen einer anionisch modifizierbaren Dihydroxyalkancarbonsäure (A) (iii) zu einem Polyurethan-Prepolymer umsetzt, wobei das NCO/OH-Equivalentverhältnis in dieser Stufe 1,5 bis 5,0 beträgt,

DE 199 59 170 A 1

d) das Polyurethan-Prepolymer aus Stufe c) dann mit einem vorgefertigten Gemisch aus 5 bis 225 Gew.-Teilen Wasser, 0,5 bis 4 Gew.-Teilen einer Neutralisations-Komponente (D) und 0 bis 1 Gew.-Teilen einer Entschäumer-Komponente (E) vermischt und anschließend oder gleichzeitig
e) das wässrige Polyurethan-Prepolymer aus Stufe d) mit 0,025 bis 4 Gew.-Teilen einer Kettenverlängerungs-Komponente (F), die mit zuvor entnommenen Anteilen des Wassers aus Stufe d) im Verhältnis 1 : 10 bis 10 : 1 verdünnt wird, umsetzt.

Es hat sich nämlich überraschenderweise gezeigt, dass die auf Basis des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellten selbstemulgierbaren, wässrigen Polyurethan-Harze sich nicht nur durch ein kosteneffizientes und technisch einfaches Herstellungsverfahren und ausgezeichnete mechanische Eigenschaften (Zugfestigkeit, Dehnung, Härte) auszeichnen, sondern darüber hinaus auch noch gute anwendungstechnische Eigenschaften (Festkörpergehalt, Partikelgröße, Viskosität) und Verbesserungen in der Stabilität aufweisen, was ebenfalls nicht vorhersehbar war.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von selbstemulgierbaren, wässrigen Polyurethan-Harzen arbeitet nach einem mehrfach modifizierten Prepolymer Mixing Process und ist definiert durch seinen schrittweisen Aufbau. Die Durchführung dieses Syntheseverfahrens erfolgt unter Anwendung der in der Polyurethan-Chemie üblichen Techniken.

In der Reaktionsstufe a) wird zunächst eine Vormischung einer Polyol-Komponente (A), bestehend aus 5 bis 25 Gew.-Teilen eines Diols (A) (i) mit einer Molmasse von 500 bis 5000 Dalton, 0,5 bis 5 Gew.-Teilen eines Polyhydroxyalkans (A) (ii) sowie 0 bis 5 Gew.-Teilen einer anionisch modifizierbaren Dihydroxyalkancarbonsäure (A) (iii), und 0 bis 9 Gew.-Teilen einer Lösemittel-Komponente (B) hergestellt. Die Durchführung der Reaktionsstufe a) ist im Hinblick auf die Reaktionsbedingungen relativ unproblematisch. Die Komponenten (A) (i), (A) (ii) sowie ggf. (A) (iii) und (B) werden in beliebiger Reihenfolge zugegeben und vermischt, bis eine homogene Lösung vorliegt. Die Reaktionsstufe a) wird bei einer bevorzugten Temperatur von 20 bis 120°C, insbesondere bei 60 bis 80°C, durchgeführt.

Die Komponente (A) (i) mit einem Anteil von 5 bis 25 Gew.-Teilen besteht aus mindestens einem höhermolekularen Diol mit zwei gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxyl-Gruppen und einer mittleren Molekularmasse (Zahlenmittel M_n) von 500 bis 5000 Dalton, insbesondere 1000 bis 4000 Dalton, und zwar insbesondere auf Basis eines Polyether-, Polyester-, α, ω -Polymethacrylat-Diols oder Gemischen daraus. Dabei handelt es sich vorzugsweise um polymere Diole wie Polyalkylenglykole, aliphatische oder aromatische Polyester, Polycaprolactone, Polycarbonate, Makromonomere, Telechene oder Epoxid-Harze oder Gemische daraus.

Polyalkylenglykole werden aus Monomeren wie Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Tetrahydrofuran durch Polymerisation in Gegenwart von Bortrifluorid oder durch Polyaddition an Starterverbindungen mit reaktiven Wasserstoffatomen wie Wasser, Alkohole, Amine oder Bisphenol A erhalten. Dabei können auch Gemische der Monomeren gleichzeitig oder nacheinander eingesetzt werden. Als geeignete Polyalkylenglykole können bspw. Polyethylenglykole, Polypropylenglykole (z. B. Voranol®-Typen der Fa. Dow, Acclaim®-Typen der Fa. Arco Chemical), gemischte Polyglykole auf Basis Ethylenoxid und Propylenoxid sowie Polytetramethylenglykole bzw. Polytetrahydrofuran (z. B. PolyTHF 2000 der Fa. BASF) verwendet werden. Bevorzugt werden lineare bzw. difunktionelle Polypropylenglykole mit einer mittleren Molekularmasse (Zahlenmittel M_n) von 1000 bis 4000 Dalton eingesetzt. Aliphatische oder aromatische Polyester-Diole werden durch Polykondensationsreaktion und/oder Polyadditionsreaktion aus zwei- oder mehrwertigen Alkoholen und zwei- oder mehrwertigen Carbonsäuren, Carbonsäureanhydriden oder Carbonsäureestern erhalten. Als geeignete aliphatische oder aromatische Polyester können bspw. Kondensate auf Basis von 1,2-Ethandiol bzw. Ethylenglykol, 1,4-Butandiol bzw. 1,4-Butylenglykol, 1,6-Hexandiol bzw. 1,6-Hexamethylenglykol und 2,2-Dimethyl-1,3-propanediol bzw. Neopentylglykol sowie 1,6-Hexandisäure bzw. Adipinsäure und 1,3-Benzoldicarbonsäure bzw. Isophthalsäure (z. B. Bester-Typen der Fa. Poliolchimica) eingesetzt werden. Polycaprolactone (z. B. Capa-Typen der Fa. Solvay Interrox) und Polycarbonate (z. B. Desmophen C 200 der Fa. Bayer) sind ebenfalls zur Gruppe der Polyester zugehörig. Erstere werden durch Umsetzung von Phosgen bzw. aliphatischen oder aromatischen Carbonaten, wie bspw. Diphenylcarbonat oder Diethylcarbonat, mit zwei- oder mehrwertigen Alkoholen erhalten. Letztere werden durch Polyaddition von Lactonen, wie bspw. ϵ -Caprolacton, an Starterverbindungen mit reaktiven Wasserstoffatomen wie Wasser, Alkohole, Amine oder Bisphenol A hergestellt. Denkbar sind auch synthetische Kombinationen von Polyestern, Polycaprolactonen und Polycarbonaten. Bevorzugt werden lineare bzw. difunktionelle aliphatische oder aromatische Polyester-Polyole mit einer mittleren Molekularmasse (Zahlenmittel M_n) von 1000 bis 4000 Dalton.

Ebenfalls geeignet sind Makromonomere, Telechene oder Epoxid-Harze. Als geeignete Makromonomere und Telechene können Polyhydroxyolefine, wie bspw. α, ω -Dihydroxypolybutadiene, α, β -Dihydroxypoly(meth)acrylate, α, ω -Dihydroxypoly(meth)acrylate oder α, ω -Dihydroxypolysiloxane, eingesetzt werden. Bevorzugt werden α, ω -Dihydroxypolyolefine, wie bspw. α, ω -Poly(methylmethacrylat)-Diol (Handelsname: TEGO® Diol MD-1000) der Molekularmasse 1000 Dalton, α, ω -Poly(n-butylmethacrylat)-Diol der Molekularmasse 1000 und 2000 Dalton (Handelsname: TEGO® Diol BD-1000, TEGO® Diol BD-2000) oder α, ω -Poly(2-ethylhexylmethacrylat)-Diol (Handelsname: TEGO® Diol OD-2000) der Firma Tego Chemie Service GmbH. Bei den Epoxid-Harzen handelt es sich vorzugsweise um hydroxyfunktionelle Derivate des Bisphenol-A-diglycidethers (BADGE). Vorzugsweise werden also lineare bzw. difunktionelle aliphatische oder aromatische Polyalkylenglykole, Polyesterpolyole und α, ω -Dihydroxypolyolefine mit einer mittleren Molekularmasse (Zahlenmittel M_n) von 1000 bis 4000 Dalton eingesetzt.

Die Komponente (A) (ii) mit einem Anteil von 0,5 bis 5 Gew.-Teilen besteht aus mindestens einem niedermolekularen Polyhydroxyalkan mit zwei oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxyl-Gruppen und einer Molekularmasse von 50 bis 500 Dalton. Als geeignete niedermolekulare Polyhydroxyalkane können bspw. 1,2-Ethandiol bzw. Ethylenglykol, 1,2-Propandiol bzw. 1,2-Propylenglykol, 1,3-Propandiol bzw. 1,3-Propylenglykol, 1,4-Butandiol bzw. 1,4-Butylenglykol, 1,6-Hexandiol bzw. 1,6-Hexamethylenglykol, 2-Methyl-1,3-propandiol (Handelsname MPDiol Glycol® der Fa. Arco Chemical), 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol bzw. Neopentylglykol, 1,4-Bis-(hydroxymethyl)-cyclohexan bzw. Cyclohexandimethanol, 1,2,3-Propantriol bzw. Glycerol, 2-Hydroxymethyl-2-methyl-1,3-propanol bzw. Trimethylethan, 2-Ethyl-2-hydroxymethyl-1,3-propandiol bzw. Trimethylolpropan, 2,2-Bis-(hydroxymethyl)-1,3-propandiol bzw. Pentaerythrit eingesetzt werden.

DE 199 59 170 A 1

Die Komponente (A) (iii) mit einem Anteil von 0 bis 5 Gew.-Teilen besteht aus mindestens einer niedermolekularen und anionisch modifizierbaren Dihydroxyalkancarbonsäure mit zwei gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxyl-Gruppen und einer oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten inerten Carboxyl-Gruppen, die in Gegenwart von Basen ganz oder teilweise in Carboxylat-Gruppen überführt werden können. Als niedermolekulare und anionisch modifizierbare Dihydroxyalkancarbonsäuren können bspw. 2-Hydroxymethyl-3-hydroxypropansäure bzw. Dimethyolessigsäure, 2-Hydroxymethyl-2-methyl-3-hydroxypropansäure bzw. Dimethylolpropionsäure, 2-Hydroxymethyl-2-ethyl-3-hydroxypropansäure bzw. Dimethylolbuttersäure, 2-Hydroxymethyl-2-propyl-3-hydroxypropansäure bzw. Dimethylolvaleriansäure, eingesetzt werden. Bevorzugt werden Bishydroxyalkancarbonsäuren mit einer Molekularmasse von 100 bis 200 Dalton eingesetzt und vorzugsweise Dimethylolpropionsäure (Handelsname DMPA® der Fa. Mallinckrodt).

Die Lösemittel-Komponente (B) mit einem Anteil von 0 bis 9 Gew.-Teilen besteht aus mindestens einem, gegenüber Polyisocyanaten inerten und mit Wasser ganz oder teilweise mischbaren Solvens, das nach der Herstellung in der Polyurethan-Dispersion verbleibt oder durch Destillation ganz oder teilweise entfernt wird. Solventien, die nach der Herstellung in der Dispersion verbleiben, fungieren als Koaleszenz-Hilfsmittel. Geeignete Solventien sind beispielsweise hochsiedende Lösemittel wie N-Methylpyrrolidon, Dipropylenglykoldimethylether (Proglyde DMM® der Fa. Dow), niedrigsiedende Lösemittel wie Aceton, Butanon oder beliebige Gemische daraus. Bevorzugt werden hochsiedende und hydrophile organische Lösemittel mit einem Siedepunkt über 180°C (Normaldruck) und vorzugsweise N-Methylpyrrolidon verwendet.

In der Reaktionsstufe b) werden 11 bis 39 Gew.-Teile der Vormischung aus Stufe a) mit 5 bis 50 Gew.-Teilen einer Polyisocyanat-Komponente (C) zu einem Polyurethan-Preaddukt umgesetzt, wobei das NCO/OH-Equivalentverhältnis in dieser Stufe 1,75 bis 8,0 beträgt. Das NCO/OH-Equivalentverhältnis der Komponenten (C) und (A) wird in Reaktionsstufe b) vorzugsweise auf einen Wert von 2,5 bis 4,0 eingestellt. Die Durchführung der Reaktionsstufe b) ist im Hinblick auf die Reaktionsbedingungen relativ unkritisch. Die Bildung des Polyurethan-Preaddukts erfolgt in der Weise, dass die Komponente (C) innerhalb eines Zeitraumes von einigen Minuten mit einem Teil der Vormischung aus Reaktionsstufe a) bestehend aus den Komponenten (A) (i), (A) (ii) und ggf. (A) (iii) sowie (B) versetzt wird. Die Reaktionsstufe b) wird bei einer bevorzugten Temperatur von 60 bis 120°C, insbesondere bei 80 bis 100°C, durchgeführt. Aufgrund des großen Überschusses der Polyisocyanat-Komponente (C) gegenüber der Polyol-Komponente (A) kann in der Reaktionsstufe b) je nach Viskosität mit sehr wenig bzw. ohne Lösemittel gearbeitet werden. Es ergeben sich streng NCO-terminierte kurzkettige Polyurethan-Preaddukte.

Die Polyisocyanat-Komponente (C) besteht aus mindestens einem Polyisocyanat, Polyisocyanat-Derivat oder Polyisocyanat-Homologen mit zwei oder mehreren aliphatischen oder aromatischen Isocyanat-Gruppen. Geeignet sind insbesondere die in der Polyurethan-Chemie hinreichend bekannten Polyisocyanate oder Kombinationen daraus. Als geeignete aliphatische Diisocyanate können bspw. 1,6-Diisocyanatohexan (HDI), 1-Isocyanato-5-isocyanatomethyl-3,3,5-trimethyl-cyclohexan bzw. Isophorondiisocyanat (IPDI), Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)-methan (H₁₂MDI), 1,3-Bis-(1-isocyanato-1-methyl-ethyl)-benzol (m-TMXDI) bzw. technische Isomerengemische der einzelnen aromatischen Polyisocyanate eingesetzt werden. Als geeignete aromatische Diisocyanate können beispielsweise 2,4-Diisocyanatoluol bzw. Toluoldiisocyanat (TDI), Bis-(4-isocyanatophenyl)-methan (MDI) und ggf. dessen höhere Homologe (Polymeric MDI) bzw. technische Isomerengemische der einzelnen aromatischen Polyisocyanate eingesetzt werden. Weiterhin sind auch die sogenannten "Lackpolyisocyanate" auf Basis von Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)-methan (H₁₂MDI), 1,6-Diisocyanatohexan (HDI), 1-Isocyanato-5-isocyanatomethyl-3,3,5-trimethyl-cyclohexan (IPDI) grundsätzlich geeignet. Der Begriff "Lackpolyisocyanate" kennzeichnet Allophanat-, Biuret-, Carbodiimid-, Isocyanurat-, Uretdion-, Urethan-Gruppen aufweisende Derivate dieser Diisocyanate, bei denen der Restgehalt an monomeren Diisocyanaten dem Stand der Technik entsprechend auf ein Minimum reduziert wurde. Daneben können auch noch modifizierte Polyisocyanate eingesetzt werden, die beispielsweise durch hydrophile Modifizierung von "Lackpolyisocyanaten" auf Basis von 1,6-Diisocyanatohexan (HDI) zugänglich sind. Die aliphatischen Polyisocyanate sind gegenüber den aromatischen Polyisocyanaten zu bevorzugen. Vorzugsweise wird als aliphatisches Polyisocyanat Isophorondiisocyanat eingesetzt.

In der Reaktionsstufe c) wird das Polyurethan-Preaddukt aus Stufe b) dann entweder mit 5 bis 33 Gew.-Teilen der Vormischung aus Stufe a) oder 0,5 bis 5 Gew.-Teilen der anionisch modifizierbaren Dihydroxyalkancarbonsäure (A) (iii) zu einem Polyurethan-Prepolymer umgesetzt, wobei das NCO/OH-Equivalentverhältnis in dieser Stufe 1,5 bis 8,0 beträgt. Das NCO/OH-Equivalentverhältnis des Polyurethan-Preaddukts aus Stufe b) und der Komponente (A) wird in Reaktionsstufe c) vorzugsweise auf einen Wert von 1,6 bis 3,0 eingestellt. Die Bildung des Polyurethan-Prepolymers erfolgt in der Weise, dass das Polyurethan-Preaddukt aus Stufe b) innerhalb eines Zeitraumes von einigen Minuten mit dem Rest der Vormischung aus Stufe a) bestehend aus den Komponenten (A) (i), (A) (ii), A) (iii) und ggf. (B) versetzt wird. Das in Reaktionsstufe c) eingesetzte Polyurethan-Preaddukt aus Reaktionsstufe b) kann bei entsprechender Prozessführung bzw. unvollständiger Umsetzung neben Isocyanat-Gruppen ggf. auch noch freie Hydroxyl-Gruppen aufweisen. Die Reaktionsstufe c) wird bei einer bevorzugten Temperatur von 60 bis 120°C, insbesondere bei 80 bis 100°C, durchgeführt.

Das bevorzugte NCO/OH-Equivalent-Verhältnis der Gesamtmenge der Komponenten (A) (Polyole) und (C) (Polyisocyanate) wird auf einen bevorzugten Wert von 1,2 bis 2,2, insbesondere 1,4 bis 2,0, eingestellt.

Die Umsetzung der Komponenten (A) und (C) in den Reaktionsstufe b) und c) kann in Gegenwart eines für Polyadditionsreaktionen an Polyisocyanaten üblichen Katalysatorsystems erfolgen. Bei Bedarf erfolgt ein Zusatz dieser Katalysatoren in Mengen von 0,01 bis 1 Gew.-Teilen bezogen auf den Reaktionsansatz. Gebräuchliche Katalysatoren für Polyadditionsreaktionen an Polyisocyanaten sind bspw. Dibutylzinnoxid, Dibutylzinn-dilaurat (DBTL), Triethylamin, Zinn(II)-octoat, 1,4-Diaza-bicyclo[2,2,2]octan (DABCO), 1,4-Diaza-bicyclo[3,2,0]-5-nonen (DBN), 1,5-Diaza-bicyclo[5,4,0]-7-undecen (DBU).

In den Reaktionsstufen b) und c) wird der Reaktionsansatz unter Ausnutzung der Exothermie der Polyadditionsreaktion bis zum Erreichen des berechneten bzw. theoretischen NCO-Gehaltes vorzugsweise unter Inertgasatmosphäre gerührt. Die erforderlichen Reaktionszeiten liegen im Bereich von wenigen Stunden und werden durch Reaktionsparameter wie die Reaktivität der Komponenten, die Stöchiometrie der Komponenten und die Temperatur maßgebend beeinflusst.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird die Herstellung des Polyurethan-Prepolymers so durchgeführt, dass

DE 199 59 170 A 1

in Stufe a) eine Vormischung der Komponente (A) (i), (A) (ii), (A) (iii) und ggf. (B) hergestellt wird und die Vormischung aus Stufe a) dann in der Stufe b) und c) eingesetzt wird.

Alternativ dazu wird in Stufe a) eine Vormischung der Komponente (A) (i), (A) (ii) und ggf. (B) hergestellt, die Vormischung aus Stufe a) dann in Stufe b) vollständig eingesetzt und die Komponente (A) (iii) erst in Stufe c) umgesetzt.

Diese mehrstufige Zugabe der Polyol-Komponente führt aufgrund der wechselnden NCO/OH-Equivalentverhältnisse während der Polyadditionsreaktion zu einer anderen Reaktionskinetik und somit zu einem anderen Aufbau des Polyurethan-Polymers als beim konventionellen Prepolymer Mixing Process nach dem Eintopfverfahren. Bei geeigneter Prozessführung und Verwendung von Diisocyanaten mit Isocyanat-Gruppen unterschiedlicher Reaktivität werden weitgehend symmetrische Polyurethan-Preaddukte und Polyurethan-Prepolymere erhalten, in denen die Hydroxyl-Gruppen der einzelnen Polyole mit Isocyanat-Gruppen gleicher Reaktivität zur Umsetzung kommen. Unter geeigneter Prozessführung ist in diesem Zusammenhang insbesondere die Aufteilung der in Reaktionsstufe a) hergestellten Vormischung auf die Reaktionsstufen b) und c) zu verstehen. Diisocyanate mit Isocyanat-Gruppen unterschiedlicher Reaktivität liefern zudem engere Molekularmassenverteilungen mit geringerer Uneinheitlichkeit. Dementsprechend werden Polyurethan-Preaddukte und Polyurethan-Prepolymere mit linearer Struktur bevorzugt, die sich aus Diol- und Diisocyanat-Komponenten zusammensetzen. Die Ausbildung dieser symmetrischen Segmentstrukturen wird durch die milde Temperaturführung während der Polyadditionsreaktion begünstigt. In den Reaktionsstufen b) und c) ist jeweils nur eine schwache Exothermie der Polyadditionsreaktion beobachtbar, die Reaktionstemperatur steigt endogen nicht über 90°C an. Dadurch können auch unerwünschte Nebenreaktionen der NCO-Gruppen z. B. mit den Carboxylat-Gruppen ohne besondere Temperaturregelung auf einfache Weise unterdrückt werden.

Die Viskosität der Polyurethan-Prepolymere ist relativ niedrig und weitgehend unabhängig von der Struktur der verwendeten Polyol- und Polyisocyanat-Komponenten. Ein Zusatz von Lösemitteln zur Viskositätsverminderung oder zur Verbesserung der Dispergiereigenschaften der Polyurethan-Prepolymere ist daher nur in geringen Mengen erforderlich. Die besondere Struktur der Polyurethan-Prepolymere ermöglicht nachfolgend die Herstellung von Produkten mit außergewöhnlich guten mechanischen Eigenschaften und vergleichsweise hohen Festkörpergehalten. Außerdem werden aufgrund der gleichmäßigen Verteilung der Carboxyl- bzw. Carboxylat-Gruppen über das Polyurethan-Polymer nur moderate Ladungsdichten für die Stabilisierung der entsprechenden Polyurethan-Dispersionen benötigt.

In der Reaktionsstufe d) wird das Polyurethan-Prepolymer aus Stufe c) mit einem vorgefertigten Gemisch, bestehend aus 5 bis 225 Gew.-Teilen Wasser, 0,5 bis 4 Gew.-Teilen einer Neutralisations-Komponente (D) und 0 bis 1,0 Gew.-Teilen einer Entschäumer-Komponente (E) vermischt. Die Reaktionsstufe d) wird bei einer Temperatur von 20 bis 80°C, vorzugsweise bei 40 bis 60°C durchgeführt. Die Neutralisations-Komponente (D) wird gemäß einer bevorzugten Ausführungsform in einer solchen Menge eingesetzt, dass der Neutralisationsgrad bezogen auf die freien Carboxyl-Gruppen des Polyurethan-Prepolymers bei 70 bis 100 Equivalent-%, vorzugsweise bei 80 bis 100 Equivalent-%, liegt. Die Neutralisations-Komponente (D) wird zur vollständigen oder teilweisen Neutralisation der Carboxyl-Gruppen im Dispergiermedium vorgelegt (indirekte Neutralisation). Bei der Neutralisation werden aus den Carboxyl-Gruppen Carboxylat-Gruppen gebildet, die zur anionischen Modifizierung bzw. Stabilisierung der Polyurethan-Dispersion dienen. Alternativ dazu kann das Polyurethan-Prepolymer aus Reaktionsstufe c) ggf. auch in das vorgefertigte Gemisch aus Wasser, der Neutralisations-Komponente (D) und der Entschäumer-Komponente (E) eingerührt werden oder die Neutralisations-Komponente (D) ggf. auch bereits nach Reaktionsstufe c) in das Polyurethan-Prepolymer eingerührt werden (direkte Neutralisation). Alle kationischen Gegenionen zu den anionischen Carboxylat-Gruppen sind im Dispergiermedium gelöst. Die Begriffe "Dispergierung" bzw. "Dispersion" beinhalten, dass neben dispergierten Komponenten mit mikellarer Struktur auch solvatisierte und/oder suspendierte Komponenten enthalten sein können.

Die Neutralisations-Komponente (D) mit einem Anteil von 0,5 bis 4 Gew.-Teilen besteht aus einer oder mehreren Basen, die zur vollständigen oder teilweisen Neutralisation der Carboxyl-Gruppen dienen. Als geeignete Basen können tertiäre Amine wie N,N-Dimethylethanolamin, N-Methyldiethanolamin, Triethanolamin, N,N-Dimethylisopropanolamin, N-Methyldiisopropanolamin, Triisopropylamin, N-Methylmorpholin, N-Ethylmorpholin, Triethylamin oder Ammoniak sowie Alkalihydroxide (NaOH, KOH) verwendet werden. Bevorzugt werden tertiäre Amine und insbesondere Triethylamin eingesetzt.

Die Entschäumer-Komponente (E) mit einem Anteil von 0 bis 1 Gew.-Teilen besteht aus einem oder mehreren für Polyurethan-Dispersionen üblichen Entschäumern, die zur Entgasung (Luft, Kohlendioxid) dienen und der Schaumbildung entgegenwirken. Erhärteter Schaum ist nicht redispergierbar und setzt sich ansonsten in Form von feinen Nadeln als Niederschlag ab. Geeignete Entschäumer sind bspw. Produkte der Firmen Tego Chemie Service GmbH (Typen TEGO® Airex 901 W, TEGO® Foamex 1488), Byk Chemie (Typen Byk 011, 019, 021, 022, 023, 024, 025, 026, 028, 080) oder Condea (SERDAS GBR).

Nach Erreichen des theoretischen Gesamt-NCO-Gehalts wird das Polyurethan-Prepolymer nicht in Wasser dispergiert, wie bei den in der Patentliteratur oft beschriebenen Verfahren (vgl. Patentschriften US 5 907 012, US 5 900 457, US 5 750 630), sondern gemäß einer bevorzugten Ausführungsform im Reaktionsgefäß mit einer Mischung aus Wasser, einer Neutralisations-Komponente und einer Entschäumer-Komponente ohne Scherkräfte zunächst überschichtet und schließlich mit Hilfe eines Dissolvers unter intensivem Rühren binnen weniger Minuten vollständig dispergiert. Diese Vorgehensweise hat den Vorteil, dass im Reaktionsgefäß selbst dispergiert werden kann und sogar Polyurethan-Prepolymere von hoher Viskosität extrem leicht zu verarbeiten sind. Das Polyurethan-Prepolymer wird hierbei nicht langsam in das Dispergiermedium eingebracht, sondern mit der Gesamtmenge an Dispergiermedium überschichtet und dann sofort verrührt. Alternativ zu dieser Vorgehensweise kann das Polyurethan-Prepolymer aus Stufe c) in das vorgefertigte Gemisch aus Wasser, der Neutralisationskomponente (D) und der Entschäumer-Komponente (E) eingemischt werden.

Bei Verwendung identischer Rezepturen führt das erfundsgemäße Verfahren aus mehrstufiger Prepolymersynthese und Inversverfahren im Vergleich mit dem Prepolymer Mixing Process zu Polyurethan-Dispersionen mit etwas höheren Festkörpergehalten und verbesserten mechanischen Eigenschaften. Ein weiterer Vorteil der Dispergiermethode durch Überschichten des Polyurethan-Prepolymer-Harzes mit dem Dispergiermedium liegt in der besonders hohen Effizienz, mit der das Polyurethan-Prepolymer vollständig in die wässrige Phase gebracht wird. Im Reaktor oder den Rohrleitungen

DE 199 59 170 A 1

verbleiben somit keine Rückstände an Polyurethan-Prepolymer, die Reinigung wird daher erheblich erleichtert.

In der Reaktionsstufe e) wird die Polyurethan-Prepolymer-Dispersion aus Reaktionsstufe d) mit 0,025 bis 4 Gew.-Teilen einer Kettenverlängerungs-Komponente (F) umgesetzt. Die Reaktionsstufe e) wird bei einer Temperatur von 20 bis 80°C, vorzugsweise bei 30 bis 50°C durchgeführt. Die Kettenverlängerungs-Komponente (F) wird gemäß einer bevorzugten Ausführung in einer solchen Menge eingesetzt, dass der Kettenverlängerungsgrad bezogen auf die freien Isocyanat-Gruppen des Polyurethan-Prepolymers bei 10 bis 100 Equivalent-%, vorzugsweise bei 50 bis 100 Equivalent-%, liegt. Die Kettenverlängerungs-Komponente (F) wird in der Reaktionsstufe e) im Verhältnis 1 : 10 bis 10 : 1 in vorab entnommenen Anteilen des Dispergiermediums gelöst und anschließend zugegeben. Die Kettenverlängerung der Polyurethan-Prepolymer-Dispersion führt zum Aufbau der Molekularmasse innerhalb der Mizellen und zur Bildung einer Polyurethan-Polyharnstoff-Dispersion hoher Molekularmasse. Die Kettenverlängerungs-Komponente (F) reagiert dabei mit reaktiven Isocyanat-Gruppen wesentlich rascher als Wasser. Im Anschluss an die Reaktionsstufe e) können evtl. noch vorhandene freie Isocyanat-Gruppen mit Wasser vollständig kettenverlängert werden. Alternativ dazu kann die Kettenverlängerungs-Komponente (F) ggf. auch bereits in Reaktionsstufe d) als vorgefertigtes Gemisch mit Wasser, der Neutralisations-Komponente (D) und der Entschäumer-Komponente (E) verwendet werden.

Die Kettenverlängerungs-Komponente (F) besteht aus mindestens einem Polyamin mit zwei oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Amino-Gruppen. Geeignete Polyamine sind beispielsweise Adipinsäuredihydrazid, Ethylen-diamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylpentamin, Pentaethylhexamin, Dipropylentriamin, Hexamethylendiamin, Hydrazin, Isophorondiamin, N-(2-Aminoethyl)-2-aminoethanol, Addukte aus Salzen der 2-Acrylamido-2-methylpropan-1-sulfonsäure (AMPS) und Ethylen-diamin, Addukte aus Salzen der (Meth)acrylsäure und Ethylen-diamin oder beliebige Kombinationen dieser Polyamine. Bevorzugt werden difunktionelle primäre Amine und insbesondere Ethylen-diamin eingesetzt.

Die Verarbeitungszeit zwischen dem Abschluss der Stufe c) und dem Abschluss der Stufe e) beträgt vorzugsweise weniger als 1 Stunde, insbesondere weniger als 30 Minuten.

Der Festkörpergehalt an Polyurethan-Polymer bestehend aus den Komponenten (A), (C), (D) und (F) wird insbesondere auf 20 bis 50 Gew.-Teilen, vorzugsweise auf 30 bis 40 Gew.-Teilen, bezogen auf die Gesamtmenge der reinen Polyurethan-Dispersion eingestellt.

Der Gehalt an Carboxylat-Gruppen im Polyurethan-Polymer bestehend aus den Komponenten (A), (C), (D) und (F) wird insbesondere auf 10 bis 50 meq · (100 g)⁻¹, vorzugsweise auf 15 bis 35 meq · (100 g)⁻¹, eingestellt.

Die mittlere Partikelgröße der Mizellen des Polyurethan-Polymers bestehend aus den Komponenten (A), (C), (D) und (F) beträgt insbesondere 100 bis 500 nm, vorzugsweise 200 bis 400 nm. Die entsprechenden Angaben beziehen sich auf Messungen mit Hilfe der Photonenzirkulationspektroskopie (PCS).

Das Polyurethan-Polymer weist in der Regel eine mittlere Molekularmasse von 25000 bis 250000 Dalton auf. Die entsprechenden Angaben beziehen sich auf das Zahlenmittel M_n und Messungen mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie (GPC).

Das erfundungsgemäße Verfahren stellt eine universelle Methode zur Herstellung von maßgeschneiderten selbstemulgierbaren wässrigen Polyurethan-Harzen dar. Die geringen technischen Anforderungen des Verfahrens ermöglichen einen hohen Durchsatz und eine einfache Durchführbarkeit bei gleichzeitig niedrigen Kosten. Hervorzuheben sind außerdem die Reproduzierbarkeit des Verfahrens und die Lagerstabilität der Produkte. Außerdem können Polyurethan-Prepolymere von hoher Viskosität einfach dispergiert werden. Für eine Herstellung in der Technik wird nur eine einfache Polymerisationsapparatur bestehend aus einem Rührkessel und einem Dissolver benötigt. Diese Konfiguration entspricht dem Prepolymer Mixing Process.

Bei vergleichbaren Rezepturen zeichnet sich das erfundungsgemäße Verfahren zur Herstellung von selbstemulgierbaren wässrigen Polyurethan-Harzen gegenüber konventionellen Verfahren durch höhere Festkörpergehalte, niedrigere Viskositäten, ausgezeichnete Materialeigenschaften (wie z. B. Dehnung, Zugfestigkeit und Härte) und seine relativ einfache technische Durchführbarkeit aus.

Die erfundungsgemäßen selbstemulgierbaren, wässrigen Polyurethan-Harze können im Baubereich als Bindemittel für einkomponentige und zweikomponentige Beschichtungen, Dichtstoffe, Klebstoffe, Lacke oder Membranen, Sportbodenbeläge und Versiegelungen für die Oberflächen von mineralischen Baustoffen wie Beton, Gips, Zement, sowie Glas, Holz, Papier, Metall oder Kunststoff, eingesetzt werden. Die Applikation der erfundungsgemäßen selbtemulgierbaren wässrigen Polyurethan-Harze und der daraus hergestellten bauchemischen Produkte erfolgt mit den aus der Beschichtungstechnologie bekannten Methoden, wie z. B. Fluten, Gießen, Rakeln, Spritzen, Streichen, Tauchen, Walzen.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher veranschaulichen.

Beispiel 1

55

Polyurethan-Dispersion auf Basis eines Polypropylenglykols der Molekularmasse 2000 Dalton

Variante 1A (Vergleichsbeispiel)

60 In einem Vierhalskolben ausgerüstet mit KPG-Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und Stickstoffdeckung wurde ein homogenes Polyol-Gemisch, bestehend aus 100,00 g eines Polypropylenglykols (Handelsname: Voranol P 2000 der Fa. Dow Chemical), 6,00 g 2-Methyl-1,3-propandiol (Handelsname MPDiol Glycol® der Fa. Arco Chemical), 3,00 g Trimethylolpropan (Fa. Aldrich), 6,50 g Dimethylolpropionsäure (Handelsname: DMPA® der Fa. Mallinckrodt) und 30,00 g N-Methylpyrrolidon (Fa. Aldrich) bei einer Temperatur von 70 bis 80°C hergestellt. Anschließend wurden 61,77 g Isophoroniisocyanat versetzt. Die Mischung wurde unter Stickstoffdeckung bei 80 bis 90°C bis zum Abklingen der Exothermie und bis zum Erreichen des berechneten NCO-Gehalts (Theorie: 3,22 Gew.-%; NCO/OH = 1,40) gerührt. Der Verlauf der Reaktion wurde acidimetrisch verfolgt. 180,00 g des Prepolymers wurden dann unter intensivem Rühren in ein Gemisch aus 222,29 g Wasser, 4,26 g Triethylamin (100 Equivalent-%) (indirekte Neutralisation) und 0,71 g Ent-

DE 199 59 170 A 1

schäumer BYK 024 dispergiert. Zum Aufbau der Polyurethan-Dispersion wurde mit einem Gemisch aus 2,90 g Ethylen-diamin (70 Equivalent-%) und 14,52 g Wasser kettenverlängert.

Es wurde eine stabile, transluzente Polyurethan-Dispersion erhalten. Die Daten und Materialeigenschaften der Polyurethan-Dispersion aus Beispiel 1A sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

5

Variante 1B (Erfindung)

In einem Vierhalskolben ausgerüstet mit KPG-Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und Stickstoffdeckung wurde ein homogenes Polyol-Gemisch, bestehend aus 100,00 g eines Polypropylenglykols (Handelsname: Voranol P 2000 der Fa. Dow Chemical), 6,00 g 2-Methyl-1,3-propandiol (Handelsname MPDiol Glycol® der Fa. Arco Chemical), 3,00 g Trimethylolpropan (Fa. Aldrich), 6,50 g Dimethylolpropionsäure (Handelsname: DMPA® der Fa. Mallinckrodt) und 30,00 g N-Methylpyrrolidon (Fa. Aldrich) bei einer Temperatur von 70 bis 80°C hergestellt. Anschließend wurden 61,77 g Isophorondiisocyanat mit 76,0 g des vorher hergestellten Polyol-Gemisches versetzt. Diese Mischung wurde unter Stickstoffdeckung bei 80 bis 90°C bis zum Abklingen der schwachen Exothermie und bis zum Erreichen des berechneten NCO-Gehalts (NCO/OH = 2,68) dieser Reaktionsstufe, gerührt. Nach der Zugabe der zweiten Hälfte (69,5 g) des Polyol-Gemisches wurde unter Stickstoffdeckung bei 80 bis 90°C gerührt, bis der berechnete NCO-Gehalt dieser Reaktionsstufe (NCO/OH = 1,84) bzw. der NCO-Gehalt der gesamten Reaktion (Theorie: 3,22 Gew.-%; NCO/OH = 1,40) erreicht wurde. Der Verlauf der Reaktion wurde acidimetrisch verfolgt. 180,00 g des Prepolymers wurden dann unter intensivem Rühren in ein Gemisch aus 222,29 g Wasser, 4,26 g Triethylamin (100 Equivalent-%) (indirekte Neutralisation) und 0,71 g Entschäumer BYK 024 dispergiert. Zum Aufbau der Polyurethan-Dispersion wurde mit einem Gemisch aus 2,90 g Ethylen-diamin (70 Equivalent-%) und 14,52 g Wasser kettenverlängert.

10

15

20

Es wurde eine stabile, transluzente Polyurethan-Dispersion erhalten. Die Daten und Materialeigenschaften der Polyurethan-Dispersion aus Beispiel 1B sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

25

Variante 1C (Erfindung)

In einem Vierhalskolben ausgerüstet mit KPG-Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und Stickstoffdeckung wurde ein homogenes Polyol-Gemisch, bestehend aus 100,00 g eines Polypropylenglykols (Handelsname: Voranol P 2000 der Fa. Dow Chemical), 6,00 g 2-Methyl-1,3-propandiol (Handelsname MPDiol Glycol® der Fa. Arco Chemical), 6,50 g Dimethylolpropionsäure (Handelsname: DMPA® der Fa. Mallinckrodt) und 20,00 g N-Methylpyrrolidon (Fa. Aldrich) bei einer Temperatur von 70 bis 80°C hergestellt. Anschließend wurden 61,77 g Isophorondiisocyanat mit 61 g des vorher hergestellten Polyol-Gemisches versetzt. Diese Mischung wurde unter Stickstoffdeckung bei 80 bis 90°C bis zum Abklingen der schwachen Exothermie und bis zum Erreichen des berechneten NCO-Gehalts (NCO/OH = 3,11) dieser Reaktionsstufe, gerührt. Nach der Zugabe der übrigen 74,5 g des Polyol-Gemisches wurde unter Stickstoffdeckung bei 80 bis 90°C gerührt, bis der berechnete NCO-Gehalt dieser Reaktionsstufe (NCO/OH = 1,73) bzw. der NCO-Gehalt der gesamten Reaktion (Theorie: 3,38 Gew.-%; NCO/OH = 1,40) erreicht wurde. Der Verlauf der Reaktion wurde acidimetrisch verfolgt.

30

35

197,27 g des Prepolymers wurden dann – ohne Rührwirkung – mit einem Gemisch aus 230,27 g Wasser, 4,90 g Triethylamin (100 Equivalent-%) (indirekte Neutralisation) und 0,74 g Entschäumer BYK 024 überschichtet und anschließend unter intensivem Rühren im Dissolver binnen 1 Minute vollständig dispergiert. Zum Aufbau der Polyurethan-Dispersion wurde mit einem Gemisch aus 3,34 g Ethylen-diamin (70 Equivalent-%) und 16,68 g Wasser kettenverlängert.

40

Es wurde eine stabile, transluzente und bläulichig opake Polyurethan-Dispersion erhalten. Die Daten und Materialeigenschaften der Polyurethan-Dispersion aus Beispiel 1C sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

45

50

55

60

65

DE 199 59 170 A 1

Tabelle 1

Beispiel 1 mit Varianten 1A, 1B und 1C

Beispiel 1	Variante 1A (V)	Variante 1B (E)	Variante 1C (E)
Aussehen	semitransluzent	semitransluzent	semitransluzent, blaustichig opak
Festkörper-Gehalt	38 Gew.-%	38 Gew.-%	41 Gew.-%
pH-Wert	7,25	7,30	7,20
NMP-Gehalt	6,1 Gew.-%	6,1 Gew.-%	4,4 Gew.-%
Dehnung bei der Zugfestigkeit	405 %	446 %	492 %
Zugfestigkeit	11,6 MPa	13,3 MPa	14,7 MPa
Härte nach König (DIN 53 157)	25 s	29 s	31 s

Beispiel 2

Polyurethan-Dispersion auf Basis eines Polyester-Diols der Molekularmasse 2000 Dalton

Variante 2A (Vergleichsbeispiel)

In einem Vierhalskolben ausgerüstet mit KPG-Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und Stickstoffdeckung wurden 100,00 g eines Polyester-Diols (Handelsname: Bester 42H der Fa. Poliolchimica), 15,00 g 1,4-Butandiol (Fa. Aldrich), 15,00 g Dimethylolpropionsäure (Handelsname: DMPA® der Fa. Mallinckrodt) und 50,00 g N-Methylpyrrolidon (Fa. Aldrich) vorgelegt, vermischt und mit 101,92 g Isophorondiisocyanat versetzt. Die Mischung wurde unter Stickstoffdeckung bei 80 bis 90°C bis zum Abklingen der Exothermie und bis zum Erreichen des berechneten NCO-Gehalts (Theorie: 3,91 Gew.-%; NCO/OH = 1,40) gerührt. Der Verlauf der Reaktion wurde acidimetrisch verfolgt. 250,00 g des Prepolymers wurden dann unter intensivem Rühren in ein Gemisch aus 261,50 g Wasser, 10,03 g Triethylamin (100 Equivalent-%) (indirekte Neutralisation) und 0,72 g Entschäumer BYK 024 dispergiert. Zum Aufbau der Polyurethan-Dispersion wurde mit einem Gemisch aus 5,06 g Ethyleniamin (70 Equivalent-%) und 25,30 g Wasser kettenverlängert.

Es wurde eine stabile, transluzente Polyurethan-Dispersion erhalten. Die Daten und Materialeigenschaften der Polyurethan-Dispersion aus Beispiel 2A sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Variante 2B (Erfundung)

In einem Vierhalskolben ausgerüstet mit KPG-Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und Stickstoffdeckung wurde ein homogenes Polyol-Gemisch, bestehend aus 100,00 g eines Polyester-Diols (Handelsname: Bester 42H der Fa. Poliolchimica), 15,00 g 1,4-Butandiol (Fa. Aldrich), 15,00 g Dimethylolpropionsäure (Handelsname: DMPA® der Fa. Mallinckrodt) und 50,00 g N-Methylpyrrolidon (Fa. Aldrich) bei einer Temperatur von 70 bis 80°C hergestellt. Anschließend wurden 101,92 g Isophorondiisocyanat mit 90 g des vorher hergestellten Polyol-Gemisches versetzt. Diese Mischung wurde unter Stickstoffdeckung bei 80 bis 90°C bis zum Abklingen der schwachen Exothermie und bis zum Erreichen des berechneten NCO-Gehalts (NCO/OH = 2,80) dieser Reaktionsstufe, gerührt. Nach der Zugabe der zweiten Hälfte (90 g) des Polyol-Gemisches wurde unter Stickstoffdeckung bei 80 bis 90°C gerührt, bis der berechnete NCO-Gehalt dieser Reaktionsstufe (NCO/OH = 1,80), bzw. der NCO-Gehalt der gesamten Reaktion (Theorie: 3,91 Gew.-%; NCO/OH = 1,40) erreicht wurde. Der Verlauf der Reaktion wurde acidimetrisch verfolgt. 250,00 g des Prepolymers wurden dann unter intensivem Rühren in ein Gemisch aus 261,50 g Wasser, 10,03 g Triethylamin (100 Equivalent-%) (indirekte Neutralisation) und 0,72 g Entschäumer BYK 024 dispergiert. Zum Aufbau der Polyurethan-Dispersion wurde mit einem Gemisch aus 5,06 g Ethyleniamin (70 Equivalent-%) und 25,30 g Wasser kettenverlängert.

Es wurde eine stabile, transluzente Polyurethan-Dispersion erhalten. Die Daten und Materialeigenschaften der Polyurethan-Dispersion aus Beispiel 2B sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

DE 199 59 170 A 1

Variante 2C (Erfundung)

In einem Vierhalskolben ausgerüstet mit KPG-Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und Stickstoffdeckung wurde ein homogenes Polyol-Gemisch, bestehend aus 100,00 g eines Polyester-Diols (Handelsname: B 42H der Fa. Poliolchimica), 15,00 g 1,4-Butandiol (Fa. Aldrich), 15,00 g Dimethyolpropionsäure (Handelsname: DMPA® der Fa. Mallinckrodt) und 40,00 g N-Methylpyrrolidon (Fa. Aldrich) bei einer Temperatur von 70 bis 80°C hergestellt. Anschließend wurden 101,92 g Isophorondiisocyanat mit 68 g des vorher hergestellten Polyol-Gemisches versetzt. Diese Mischung wurde unter Stickstoffdeckung bei 80 bis 90°C bis zum Abklingen der schwachen Exothermie und bis zum Erreichen des berechneten NCO-Gehalts (NCO/OH = 3,50) dieser Reaktionsstufe, gerührt. Nach der Zugabe der übrigen 102 g des Polyol-Gemisches wurde unter Stickstoffdeckung bei 80 bis 90°C gerührt, bis der berechnete NCO-Gehalt dieser Reaktionsstufe (NCO/OH = 1,66) bzw. der NCO-Gehalt der gesamten Reaktion (Theorie: 3,91 Gew.-%; NCO/OH = 1,40) erreicht wurde. Der Verlauf der Reaktion wurde acidimetrisch verfolgt.

271,92 g des Prepolymers wurden dann – ohne Rührwirkung – mit einem Gemisch aus 275,98 g Wasser, 11,32 g Triethylamin (100 Equivalent-%) (indirekte Neutralisation) und 0,76 g Entschäumer BYK 024 überschichtet und anschließend unter intensivem Rühren im Dissolver binnen 1 Minute vollständig dispergiert. Zum Aufbau der Polyurethan-Dispersion wurde mit einem Gemisch aus 5,51 g Ethylendiamin (70 Equivalent-%) und 27,53 g Wasser kettenverlängert.

Es wurde eine stabile, transluzente und blaustrichig opake Polyurethan-Dispersion erhalten. Die Daten und Materialeigenschaften der Polyurethan-Dispersion aus Beispiel 2C sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2

Beispiel 2 mit Varianten 2A, 2B und 2C

Beispiel 2	Variante 2A (V)	Variante 2B (E)	Variante 2C (E)
Aussehen	semitransluzent	semitransluzent	semitransluzent, blaustrichig opak
Festkörper-Gehalt	40 Gew.-%	40 Gew.-%	42 Gew.-%
pH-Wert	7,30	7,35	7,20
NMP-Gehalt	8,0 Gew.-%	8,0 Gew.-%	6,75 Gew.-%
Dehnung bei der Zugfestigkeit	335 %	383 %	405 %
Zugfestigkeit	38,8 MPa	42,2 MPa	48,0 MPa
Härte nach König (DIN 53 157)	107 s	120 s	130 s

Beispiel 3

Polyurethan-Dispersion auf Basis eines Polycarbonat-Diols der Molekularmasse 2000 Dalton

Variante 3A (Vergleichsbeispiel)

In einem Vierhalskolben ausgerüstet mit KPG-Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und Stickstoffdeckung wurden 100,00 g eines Polycarbonat-Diols (Handelsname: Desmophen C200 der Fa. Bayer), 9,00 g 1,4-Butandiol (Fa. Aldrich), 14,00 g Dimethyolpropionsäure (Handelsname: DMPA® der Fa. Mallinckrodt) und 35,00 g N-Methylpyrrolidon (Fa. Aldrich) vorgelegt, vermischt und mit 79,09 g Isophorondiisocyanat versetzt. Die Mischung wurde unter Stickstoffdeckung bei 80 bis 90°C bis zum Abklingen der Exothermie und bis zum Erreichen des berechneten NCO-Gehalts (Theorie: 3,60 Gew.-%; NCO/OH = 1,40) gerührt. Der Verlauf der Reaktion wurde acidimetrisch verfolgt.

220,00 g des Prepolymers wurden dann unter intensivem Rühren in ein Gemisch aus 249,64 g Wasser, 9,80 g Triethylamin (100 mol%) (indirekte Neutralisation) und 0,67 g Entschäumer BYK 024 dispergiert. Zum Aufbau der Polyurethan-Dispersion wurde mit einem Gemisch aus 3,96 g Ethylendiamin (70 Equivalent-%) und 19,81 g Wasser kettenverlängert.

Es wurde eine stabile, transluzente Polyurethan-Dispersion erhalten. Die Daten und Materialeigenschaften der Polyurethan-Dispersion aus Beispiel 3A sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

DE 199 59 170 A 1

Variante 3B (Erfindung)

In einem Vierhalskolben ausgerüstet mit KPG-Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und Stickstoffdeckung wurde ein homogenes Polyol-Gemisch, bestehend aus 100,00 g eines Polycarbonat-Diols (Handelsname: Desmophen C200 der Fa. Bayer), 9,00 g 1,4-Butandiol (Fa. Aldrich), 14,00 g Dimethylolepropionsäure (Handelsname: DMPA® der Fa. Mallinckrodt) und 35,00 g N-Methylpyrrolidon (Fa. Aldrich) bei einer Temperatur von 70 bis 80°C hergestellt. Anschließend wurden 79,09 g Isophorondiisocyanat mit 75 g des vorher hergestellten Polyol-Gemisches versetzt. Diese Mischung wurde unter Stickstoffdeckung bei 80 bis 90°C bis zum Abklingen der schwachen Exothermie und bis zum Erreichen des berechneten NCO-Gehalts (NCO/OH = 2,95) dieser Reaktionsstufe, gerührt. Nach der Zugabe der übrigen 83 g des Polyol-Gemisches wurde unter Stickstoffdeckung bei 80 bis 90°C gerührt, bis der berechnete NCO-Gehalt dieser Reaktionsstufe (NCO/OH = 1,76) bzw. der NCO-Gehalt der gesamten Reaktion (Theorie: 3,60 Gew.-%; NCO/OH = 1,40) erreicht wurde. Der Verlauf der Reaktion wurde acidimetrisch verfolgt.

220,00 g des Prepolymers wurden dann unter intensivem Rühren in ein Gemisch aus 249,64 g Wasser, 9,80 g Triethylamin (100 mol%) (indirekte Neutralisation) und 0,67 g Entschäumer BYK 024 dispergiert. Zum Aufbau der Polyurethan-Dispersion wurde mit einem Gemisch aus 3,96 g Ethylen diamin (70 Equivalent-%) und 19,81 g Wasser kettenverlängert.

Es wurde eine stabile, transluzente Polyurethan-Dispersion erhalten. Die Daten und Materialeigenschaften der Polyurethan-Dispersion aus Beispiel 3B sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

20

Variante 3C (Erfindung)

In einem Vierhalskolben ausgerüstet mit KPG-Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und Stickstoffdeckung wurde ein homogenes Polyol-Gemisch, bestehend aus 100,00 g eines Polycarbonat-Diols (Handelsname: Desmophen C200 der Fa. Bayer), 9,00 g 1,4-Butandiol (Fa. Aldrich), 14,00 g Dimethylolepropionsäure (Handelsname: DMPA® der Fa. Mallinckrodt) und 20,00 g N-Methylpyrrolidon (Fa. Aldrich) bei einer Temperatur von 70 bis 80°C hergestellt. Anschließend wurden 79,09 g Isophorondiisocyanat mit 66 g des vorher hergestellten Polyol-Gemisches versetzt. Diese Mischung wurde unter Stickstoffdeckung bei 80 bis 90°C bis zum Abklingen der schwachen Exothermie und bis zum Erreichen des berechneten NCO-Gehalts (NCO/OH = 3,35) dieser Reaktionsstufe, gerührt. Nach der Zugabe der übrigen 92 g des Polyol-Gemisches wurde unter Stickstoffdeckung bei 80 bis 90°C gerührt, bis der berechnete NCO-Gehalt dieser Reaktionsstufe (NCO/OH = 1,69) bzw. der NCO-Gehalt der gesamten Reaktion (Theorie: 3,85 Gew.-%, NCO/OH = 1,40) erreicht wurde. Der Verlauf der Reaktion wurde acidimetrisch verfolgt.

222,09 g des Prepolymers wurden dann – ohne Rührwirkung – mit einem Gemisch aus 223,55 g Wasser, 10,56 g Triethylamin (100 mol%) (indirekte Neutralisation) und 0,61 g Entschäumer BYK 024 überschichtet und anschließend unter intensivem Rühren im Dissolver binnen 1 Minute vollständig dispergiert. Zum Aufbau der Polyurethan-Dispersion wurde mit einem Gemisch aus 4,33 g Ethylen diamin (70 Equivalent-%) und 21,65 g Wasser kettenverlängert.

Es wurde eine stabile, transluzente und blaustrichig opake Polyurethan-Dispersion erhalten. Die Daten und Materialeigenschaften der Polyurethan-Dispersion aus Beispiel 3C sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3

40

Beispiel 3 mit Varianten 3A, 3B und 3C

45

Beispiel 3	Variante 3A (V)	Variante 3B (E)	Variante 3C (E)
Aussehen	semitransluzent	semitransluzent	semitransluzent, blaustrichig opak
Festkörper-Gehalt	40 Gew.-%	40 Gew.-%	42 Gew.-%
pH-Wert	7,34	7,28	7,30
NMP-Gehalt	6,45 Gew.-%	6,45 Gew.-%	4,14 Gew.-%
Dehnung bei der Zugfestigkeit	305 %	297 %	369 %
Zugfestigkeit	41,8 MPa	43,4 MPa	50,5 MPa
Härte nach König (DIN 53 157)	101 s	96 s	115 s

DE 199 59 170 A 1

Beispiel 4

Polyurethan-Dispersion auf Basis eines Polyester-Diols der Molekularmasse 2000 Dalton und eines α,ω -Poly(n-butylmethacrylat)-Diols der Molekularmasse 1000 Dalton

5

Variante 4A (Vergleichsbeispiel)

In einem Vierhalskolben ausgerüstet mit KPG-Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und Stickstoffdeckung wurden 50,00 g eines Polyester-Diols (Handelsname: Bester 42H der Fa. Poliolchimica), 50,00 g eines α,ω -Poly(n-butylmethacrylat)-Diols (Handelsname: TEGO® Diol BD-1000 der Fa. Tego Chemie Service GmbH), 15,00 g Dimethylolpropionsäure (Handelsname: DMPA® der Fa. Mallinckrodt) und 45,00 g N-Methylpyrrolidon (Fa. Aldrich) vorgelegt, vermischt und mit 110,05 g Isophorondiisocyanat versetzt. Die Mischung wurde unter Stickstoffdeckung bei 80 bis 90°C bis zum Abklingen der Exothermie und bis zum Erreichen des berechneten NCO-Gehalts (Theorie: 4,10 Gew.-%; NCO/OH = 1,40) gerührt. Der Verlauf der Reaktion wurde acidimetrisch verfolgt.

10

260,00 g des Prepolymers wurden dann unter intensivem Rühren in ein Gemisch aus 310,49 g Wasser, 10,32 g Triethylamin (100 mol%) (indirekte Neutralisation) und 1,43 g Entschäumer BYK 024 dispergiert. Zum Aufbau der Polyurethan-Dispersion wurde mit einem Gemisch aus 5,32 g Ethylendiamin (70 Equivalent-%) und 47,92 g Wasser kettenverlängert.

15

Es wurde eine stabile, transluzente Polyurethan-Dispersion erhalten. Die Daten und Materialeigenschaften der Polyurethan-Dispersion aus Beispiel 4A sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

20

Variante 4B (Erfundung)

In einem Vierhalskolben ausgerüstet mit KPG-Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und Stickstoffdeckung wurde ein homogenes Polyol-Gemisch, bestehend aus 50,00 g eines Polyester-Diols (Handelsname: Bester 42H der Fa. Poliolchimica), 50,00 g eines α,ω -Poly(n-butylmethacrylat)-Diols (Handelsname: TEGO® Diol BD-1000 der Fa. Tego Chemie Service GmbH), 15,00 g 1,4-Butandiol (Fa. Aldrich), 15,00 g Dimethylolpropionsäure (Handelsname: DMPA® der Fa. Mallinckrodt) und 45,00 g N-Methylpyrrolidon (Fa. Aldrich) bei einer Temperatur von 70 bis 80°C hergestellt. Anschließend wurden 110,05 g Isophorondiisocyanat mit 95 g des vorher hergestellten Polyol-Gemisches versetzt. Diese Mischung wurde unter Stickstoffdeckung bei 80 bis 90°C bis zum Abklingen der schwachen Exothermie und bis zum Erreichen des berechneten NCO-Gehalts (NCO/OH = 2,78) dieser Reaktionsstufe, gerührt. Nach der Zugabe der übrigen 80 g des Polyol-Gemisches wurde unter Stickstoffdeckung bei 80 bis 90°C gerührt, bis der berechnete NCO-Gehalt dieser Reaktionsstufe (NCO/OH = 2,11) bzw. der NCO-Gehalt der gesamten Reaktion (Theorie: 4,17 Gew.-%; NCO/OH = 1,40) erreicht wurde. Der Verlauf der Reaktion wurde acidimetrisch verfolgt.

25

260,00 g des Prepolymers wurden dann unter intensivem Rühren in ein Gemisch aus 310,49 g Wasser, 10,32 g Triethylamin (100 mol%) (indirekte Neutralisation) und 1,43 g Entschäumer BYK 024 dispergiert. Zum Aufbau der Polyurethan-Dispersion wurde mit einem Gemisch aus 5,32 g Ethylendiamin (70 Equivalent-%) und 47,92 g Wasser kettenverlängert.

30

Es wurde eine stabile, transluzente Polyurethan-Dispersion erhalten. Die Daten und Materialeigenschaften der Polyurethan-Dispersion aus Beispiel 4B sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

40

Variante 4C (Erfundung)

In einem Vierhalskolben ausgerüstet mit KPG-Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und Stickstoffdeckung wurde ein homogenes Polyol-Gemisch, bestehend aus 50,00 g eines Polyester-Diols (Handelsname: Bester 42H der Fa. Poliolchimica), 50,00 g eines α,ω -Poly(n-butylmethacrylat)-Diols (Handelsname: TEGO® Diol BD-1000 der Fa. Tego Chemie Service GmbH), 15,00 g 1,4-Butandiol (Fa. Aldrich), 15,00 g Dimethylolpropionsäure (Handelsname: DMPA® der Fa. Mallinckrodt) und 35,00 g N-Methylpyrrolidon (Fa. Aldrich) bei einer Temperatur von 70 bis 80°C hergestellt. Anschließend wurden 110,05 g Isophorondiisocyanat mit 77 g des vorher hergestellten Polyol-Gemisches versetzt. Diese Mischung wurde unter Stickstoffdeckung bei 80 bis 90°C bis zum Abklingen der schwachen Exothermie und bis zum Erreichen des berechneten NCO-Gehalts (NCO/OH = 3,23) dieser Reaktionsstufe, gerührt. Nach der Zugabe der übrigen 88 g des Polyol-Gemisches wurde unter Stickstoffdeckung bei 80 bis 90°C gerührt, bis der berechnete NCO-Gehalt dieser Reaktionsstufe (NCO/OH = 1,95) bzw. der NCO-Gehalt der gesamten Reaktion (Theorie: 4,32 Gew.-%, NCO/OH = 1,40) erreicht wurde. Der Verlauf der Reaktion wurde acidimetrisch verfolgt.

45

275,05 g des Prepolymers wurden dann – ohne Rührwirkung – mit einem Gemisch aus 266,77 g Wasser, 11,32 g Triethylamin (100 mol%) (indirekte Neutralisation) und 1,28 g Entschäumer BYK 024 überschichtet und anschließend unter intensivem Rühren im Dissolver binnen 1 Minute vollständig dispergiert. Zum Aufbau der Polyurethan-Dispersion wurde mit einem Gemisch aus 5,95 g Ethylendiamin (70 Equivalent-%) und 53,57 g Wasser kettenverlängert.

50

Es wurde eine stabile, transluzente und blaustichig opake Polyurethan-Dispersion erhalten. Die Daten und Materialeigenschaften der Polyurethan-Dispersion aus Beispiel 4C sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

60

65

DE 199 59 170 A 1

Tabelle 4

Beispiel 4 mit Varianten 4A, 4B und 4C

5 Beispiel 4	9 Variante 4A (V)	13 Variante 4B (E)	17 Variante 4C (E)
10 Aussehen	semitransluzent	semitransluzent	semitransluzent, blaustichig opak
15 Festkörper-Gehalt	37 Gew.-%	37 Gew.-%	42 Gew.-%
pH-Wert	7,25	7,32	7,22
20 NMP-Gehalt	6,46 Gew.-%	6,46 Gew.-%	5,70 Gew.-%
Dehnung bei der Zugfestigkeit	20 %	38%	156 %
25 Zugfestigkeit	3,8 MPa	10,4 MPa	49,9 MPa
Härte nach König (DIN 53 157)	143 s	143 s	163 s

30

Beispiel 5

Polyurethan-Dispersion auf Basis eines Polypropylenglykols der Molekularmasse 2000 Dalton und eines α,ω -Poly(n-butylmethacrylat)-Diols der Molekularmasse 1000 Dalton

35

Variante 5A (Vergleichsbeispiel)

In einem Vierhalskolben ausgerüstet mit KPG-Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und Stickstoffdeckung wurden 50,00 g eines Polypropylenglykols (Handelsname: Voranol P 2000 der Fa. Dow Chemical), 50,00 g eines α,ω -Poly(n-butylmethacrylat)-Diols (Handelsname: TEGO® Diol BD-1000 der Fa. Tego Chemie Service GmbH), 15,00 g 1,4-Butandiol (Fa. Aldrich), 15,00 g Dimethylolpropionsäure (Handelsname: DMPA® der Fa. Mallinckrodt) und 45,00 g N-Methylpyrrolidon (Fa. Aldrich) vorgelegt, vermischt und mit 110,15 g Isophorondiisocyanat versetzt. Die Mischung wurde unter Stickstoffdeckung bei 80 bis 90°C bis zum Abklingen der Exothermie und bis zum Erreichen des berechneten NCO-Gehalts (Theorie: 4,17 Gew.-%; NCO/OH = 1,40) gerührt. Der Verlauf der Reaktion wurde acidimetrisch verfolgt. 40 260,00 g des Prepolymers wurden dann unter intensivem Rühren in ein Gemisch aus 309,81 g Wasser, 10,32 g Triethylamin (100 mol%) (indirekte Neutralisation) und 1,43 g Entschäumer BYK 024 dispergiert. Zum Aufbau der Polyurethan-Dispersion wurde mit einem Gemisch aus 5,42 g Ethylen diamin (70 Equivalent-%) und 48,8 g Wasser kettenverlängert.

45 Es wurde eine stabile, transluzente Polyurethan-Dispersion erhalten. Die Daten und Materialeigenschaften der Polyurethan-Dispersion aus Beispiel 5A sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Variante 5B (Erfindung)

50 In einem Vierhalskolben ausgerüstet mit KPG-Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und Stickstoffdeckung wurde ein homogenes Polyol-Gemisch, bestehend aus 50,00 g eines Polypropylenglykols (Handelsname: Voranol P 2000 der Fa. Dow Chemical), 50,00 g eines α,ω -Poly(n-butylmethacrylat)-Diols (Handelsname: TEGO® Diol BD-1000 der Fa. Tego Chemie Service GmbH), 15,00 g 1,4-Butandiol (Fa. Aldrich), 15,00 g Dimethylolpropionsäure (Handelsname: DMPA® der Fa. Mallinckrodt) und 45,00 g N-Methylpyrrolidon (Fa. Aldrich) bei einer Temperatur von 70 bis 80°C hergestellt. Anschließend wurden 110,15 g Isophorondiisocyanat mit 84 g des vorher hergestellten Polyol-Gemisches versetzt. Diese Mischung wurde unter Stickstoffdeckung bei 80 bis 90°C bis zum Abklingen der schwachen Exothermie und bis zum Erreichen des berechneten NCO-Gehalts (NCO/OH = 3,15) dieser Reaktionsstufe, gerührt. Nach der Zugabe der übrigen 80 g des Polyol-Gemisches wurde unter Stickstoffdeckung bei 80 bis 90°C gerührt, bis der berechnete NCO-Gehalt dieser Reaktionsstufe (NCO/OH = 1,98) bzw. der NCO-Gehalt der gesamten Reaktion (Theorie: 4,17 Gew.-%; NCO/OH = 1,40) erreicht wurde. Der Verlauf der Reaktion wurde acidimetrisch verfolgt.

55 60 65 260,00 g des Prepolymers wurden dann unter intensivem Rühren in ein Gemisch aus 309,81 g Wasser, 10,32 g Triethylamin (100 mol%) (indirekte Neutralisation) und 1,43 g Entschäumer BYK 024 dispergiert. Zum Aufbau der Polyurethan-Dispersion wurde mit einem Gemisch aus 5,42 g Ethylen diamin (70 Equivalent-%) und 48,8 g Wasser kettenverlängert.

DE 199 59 170 A 1

Es wurde eine stabile, transluzente Polyurethan-Dispersion erhalten. Die Daten und Materialeigenschaften der Polyurethan-Dispersion aus Beispiel 5B sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Variante 5C (Erfindung)

In einem Vierhalskolben ausgerüstet mit KPG-Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und Stickstoffdeckung wurde ein homogenes Polyol-Gemisch, bestehend aus 50,00 g eines Polypropylenglykols (Handelsname: Voranol P 2000 der Fa. Dow Chemical), 50,00 g eines α,ω -Poly(n-butylmethacrylat)-Diols (Handelsname: TEGO® Diol BD-1000 der Fa. Tego Chemie Service GmbH), 15,00 g 1,4-Butandiol (Fa. Aldrich), 15,00 g Dimethylolpropionsäure (Handelsname: DMPA® der Fa. Mallinckrodt) und 30,00 g N-Methylpyrrolidon (Fa. Aldrich) bei einer Temperatur von T0 bis 80°C hergestellt. Anschließend wurden 110,15 g Isophorondiisocyanat mit 71 g des vorher hergestellten Polyol-Gemisches versetzt. Diese Mischung wurde unter Stickstoffdeckung bei 80 bis 90°C bis zum Abklingen der schwachen Exothermie und bis zum Erreichen des berechneten NCO-Gehalts (NCO/OH = 3,40) dieser Reaktionsstufe, gerührt. Nach der Zugabe der übrigen 89 g des Polyol-Gemisches wurde unter Stickstoffdeckung bei 80 bis 90°C gerührt, bis der berechnete NCO-Gehalt dieser Reaktionsstufe (NCO/OH = 1,92) bzw. der NCO-Gehalt der gesamten Reaktion (Theorie: 4,41 Gew.-%, NCO/OH = 1,40) erreicht wurde. Der Verlauf der Reaktion wurde acidimetrisch verfolgt.

270,15 g des Prepolymers wurden dann – ohne Rührwirkung – mit einem Gemisch aus 272,01 g Wasser, 11,32 g Triethylamin (100 mol%) (indirekte Neutralisation) und 1,30 g Entschäumer BYK 024 überschichtet und anschließend unter intensivem Rühren im Dissolver binnen 1 Minute vollständig dispergiert. Zum Aufbau der Polyurethan-Dispersion wurde mit einem Gemisch aus 5,94 g Ethyleniamin (70 Equivalent-%) und 53,45 g Wasser kettenverlängert.

Es wurde eine stabile, transluzente und blaustichig opake Polyurethan-Dispersion erhalten. Die Daten und Materialeigenschaften der Polyurethan-Dispersion aus Beispiel 5C sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5

Beispiel 5 mit Varianten 5A, 5B und 5C

Beispiel 5	Variante 5A (V)	Variante 5B (E)	Variante 5C (E)
Aussehen	semitransluzent	semitransluzent	semitransluzent, blaustichig opak
Festkörper-Gehalt	37 Gew.-%	37 Gew.-%	42 Gew.-%
pH-Wert	7,36	7,39	7,42
NMP-Gehalt	6,45 Gew.-%	6,45 Gew.-%	4,88 Gew.-%
Dehnung bei der Zugfestigkeit	19 %	78 %	176 %
Zugfestigkeit	6,2 MPa	15,9 MPa	29,3 MPa
Härte nach König (DIN 53 157)	133 s	133 s	152 s

Beispiel 6

Lösemittelfreie Polurethan-Dispersion auf Basis eines Polypropylenglykols der Molekularmasse 2000 Dalton (Erfindung)

In einem Vierhalskolben ausgerüstet mit KPG-Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und Stickstoff-Deckung wurde ein Gemisch aus 100,00 g eines Polypropylenglykols mit einer Hydroxyl-Zahl von 56,1 mg KOH \cdot g⁻¹ (Handelsname Acclaim® 2200 der Fa. Arco Chemical, low monol type) und 35,49 g Isophorondiisocyanat (Handelsname Vestanat IPDI der Fa. Hüls) unter Stickstoff-Deckung 2 h bei 80–90°C in Gegenwart von 0,1 g Dibutylzindilaureat (DBTL) als Katalysator gerührt. Nach Zugabe von 4,00 g fein gemahlener Dimethylolpropionsäure (Handelsname DMPA® der Fa. Mallinckrodt) zu dem Preaddukt wurde die Mischung unter Stickstoff-Deckung bei 80–90°C weiter gerührt, bis der berechnete NCO-Gehalt erreicht war (Theorie: 4,81 Gew.-%, NCO/OH = 2,00). Der Verlauf der Reaktion wurde acidimetrisch verfolgt.

Nach dem Abkühlen auf 60°C wurde das Prepolymer mit 2,72 g (90 Equivalent-%) an Triethylamin direkt neutralisiert.

DE 199 59 170 A 1

142,21 g des Prepolymers wurden dann – ohne Rührwirkung – mit 146,04 g Wasser überschichtet und anschließend unter intensiven Rühren im Dissolver binnen 1 Minute vollständig dispergiert. Zum Aufbau der Polyurethan-Dispersion wurde mit 3,83 g (80 Equivalent-%) an Ethylenamin kettenverlängert.

Es wurde eine stabile, milchig-weiße Polyurethan-Dispersion erhalten. Die Daten und Materialeigenschaften der Polyurethan-Dispersion aus Beispiel 6 sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Beispiel 7

Polyurethan-Dispersion auf Basis eines Polycarbonat-Diols der Molekularmasse 2000 Dalton (Erfahrung)

10

In einem Vierhalskolben ausgerüstet mit KPG-Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und Stickstoff-Deckung wurde ein Gemisch aus 100,00 g eines Polycarbonat-Diols mit einer Hydroxyl-Zahl von 56,1 mg KOH · g⁻¹ (Handelsname Desmophen® C200 der Fa. Bayer), 15,16 g N-Methylpyrrolidon und 40,89 g Isophorondiisocyanat (Handelsname Verstanat IPDI der Fa. Hüls) unter Stickstoff-Deckung 2 h bei 80–90°C in Gegenwart von 0,1 g Dibutylzinnndilaureat (DBTL) als Katalysator gerührt. Nach Zugabe von 5,63 g fein gemahlener Dimethylolpropionsäure (Handelsname DMPA® der Fa. Mallinckrodt) zu dem Preaddukt wurde die Mischung unter Stickstoff-Deckung bei 80–90°C weiter gerührt, bis der berechnete NCO-Gehalt erreicht war (Theorie: 4,78 Gew.-%, NCO/OH = 2,00). Der Verlauf der Reaktion wurde acidimetrisch verfolgt.

15 165,50 g des Prepolymers wurden dann – ohne Rührwirkung – mit einem Gemisch aus 169,92 g Wasser und 3,82 g (90 Equivalent-%) an Triethylamin (direkte Neutralisation) überschichtet und anschließend unter intensiven Rühren im Dissolver binnen 1 Minute vollständig dispergiert. Zum Aufbau der Polyurethan-Dispersion wurde mit 4,42 g (80 Equivalent-%) an Ethylenamin kettenverlängert.

20 Es wurde eine stabile, milchig-weiße Polyurethan-Dispersion erhalten. Die Daten und Materialeigenschaften der Polyurethan-Dispersion aus Beispiel 7 sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

25

Tabelle 6

Beispiele 6 und 7

Beispiele	6	6 Vergleich*	7	7 Vergleich*
Aussehen	milchig-weiß	milchig-weiß	milchig-weiß	milchig-weiß
Festkörper-Gehalt	50 Gew.-%	50 Gew.-%	50 Gew.-%	50 Gew.-%
pH-Wert	7,73	7,55	7,62	7,60
NMP-Gehalt	–	–	4,46 Gew.-%	4,46 Gew.-%
Dehnung bei der Zugfestigkeit	808 %	705 %	356 %	300 %
Zugfestigkeit	24,6 MPa	23,6 MPa	39,8 MPa	28,5 MPa
Härte nach König (DIN 53 157)	28 s	25 s	50 s	43 s

* Vergleichsbeispiel: konventionelle Dispergierung

Die Beispiele 1 bis 7 zeigen, dass beim Übergang vom konventionellen Verfahren zum erfahrungsgemäßen Verfahren bei Verwendung identischer Rezepturen selbstemulgierbare, wässrige Polyurethan-Harze mit erhöhten Festkörpergehalten, geringeren Lösemittel-Gehalten und verbesserten mechanischen Eigenschaften erhalten werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von selbstemulgierbaren, wässrigen Polyurethan-Harzen mit verbesserten Eigenschaften, **dadurch gekennzeichnet**, dass man
 - a) zunächst eine Vormischung aus einer Polyol-Komponente (A), bestehend aus 5 bis 25 Gew.-Teilen eines Diols (A) (i) mit einer Molekularmasse von 500 bis 5000 Dalton, 0,5 bis 5 Gew.-Teilen eines Polyhydroxyalkans (A) (ii) sowie 0 bis 5 Gew.-Teilen einer anionisch modifizierbaren Dihydroxyalkancarbonsäure (A) (iii) und 0 bis 9 Gew.-Teilen einer Lösemittel-Komponente (B) herstellt,
 - b) 5 bis 50 Gew.-Teile einer Polyisocyanat-Komponente (C) mit 11 bis 39 Gew.-Teilen der Vormischung aus Stufe a) zu einem Polyurethan-Preaddukt umsetzt, wobei das NCO/OH-Equivalentverhältnis in dieser Stufe 1,75 bis 8,0 beträgt,
 - c) das Polyurethan-Preaddukt aus Stufe b) entweder mit 5 bis 33 Gew.-Teilen der Vormischung aus Stufe a)

DE 199 59 170 A 1

oder 0,5 bis 5 Gew.-Teilen einer anionisch modifizierbaren Dihydroxyalkancarbonsäure (A) (iii) zu einem Polyurethan-Prepolymer umsetzt, wobei das NCO/OH-Equivalentverhältnis in dieser Stufe 1,5 bis 5,0 beträgt, d) das Polyurethan-Prepolymer aus Stufe c) dann mit einem vorgefertigten Gemisch aus 5 bis 225 Gew.-Teilen Wasser, 0,5 bis 4 Gew.-Teilen einer Neutralisations-Komponente (D) und 0 bis 1 Gew.-Teilen einer Entschäumer-Komponente (E) vermischt und anschließend oder gleichzeitig 5

e) das wässrige Polyurethan-Prepolymer aus Stufe d) mit 0,025 bis 4 Gew.-Teilen einer Kettenverlängerungs-Komponente (F), die mit zuvor entnommenen Anteilen des Wassers aus Stufe d) im Verhältnis 1 : 10 bis 10 : 1 verdünnt wird, umsetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Diol-Komponente (A) (i) um lineare polymere Diole mit zwei gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxyl-Gruppen und einer Molekularmasse von 1000 bis 4000 Dalton handelt. 10

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass als lineare polymere Diole Polyalkylenglykole, Polyesterpolyole, α,ω -Dihydroxypolyolefine oder Gemische daraus eingesetzt werden.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Polyhydroxyalkan-Komponente (A) (ii) um niedermolekulare Polyole mit zwei oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxylgruppen mit einer Molekularmasse von 50 bis 500 Dalton handelt. 15

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Dihydroxyalkancarbonsäure (A) (iii) um niedermolekulare Verbindungen mit zwei gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxyl-Gruppen und einer gegenüber Polyisocyanaten inerten Carboxyl-Gruppe mit einer Molekularmasse von 100 bis 200 Dalton handelt. 20

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Dihydroxyalkancarbonsäure Dimethylolpropionsäure eingesetzt wird.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Lösemittel-Komponente (B) um hydrophile organische Lösemittel mit einem Siedepunkt über 180°C (bei Normaldruck) handelt.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass als hochsiedendes und hydrophiles organisches Lösemittel N-Methylpyrrolidon eingesetzt wird. 25

9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Polyisocyanat-Komponente (C) um mindestens ein Polyisocyanat, Polyisocyanat-Derivat oder Polyisocyanat-Homologes mit zwei oder mehreren aliphatischen oder aromatischen Isocyanat-Gruppen handelt.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass als aliphatisches Diisocyanat Isophorondiisocyanat eingesetzt wird. 30

11. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Neutralisations-Komponente (D) um Ammoniak, tertiäre Amine oder Alkalihydroxide handelt.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass als tertiäres Amin Triethylamin eingesetzt wird.

13. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Kettenverlängerungs-Komponente (F) um mindestens ein Polyamin mit zwei oder mehreren primären und/oder sekundären aliphatischen Amino-Gruppen handelt. 35

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass als aliphatisches Polyamin Ethylen diamin eingesetzt wird.

15. Verfahren zur Herstellung des Polyurethan-Harzes nach den Ansprüchen 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Stufe a) bei einer Temperatur von 20 bis 120°C, insbesondere bei 60 bis 80°C, durchgeführt wird.

16. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass das NCO/OH-Equivalentverhältnis der Komponenten (C) und (A) in Stufe b) auf einen Wert von 2,5 bis 4,0 eingestellt wird.

17. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Stufe b) bei einer Temperatur von 60 bis 120°C, insbesondere bei 80 bis 100°C, durchgeführt wird. 45

18. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass das NCO/OH-Equivalentverhältnis des Polyurethan-Preadduktes aus Stufe b) und der Komponente (A) in Stufe c) auf einen Wert von 1,6 bis 3,0 eingestellt wird.

19. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Stufe c) bei einer Temperatur von 60 bis 120°C, insbesondere bei 80 bis 100°C, durchgeführt wird. 50

20. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass das NCO/OH-Equivalentverhältnis der Gesamtmenge der Komponenten (A) und (C) auf einen Wert von 1,2 bis 2,2, insbesondere 1,4 bis 2,0, eingestellt wird.

21. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Stufen b) und c) ggf. in Gegenwart von 0,01 bis 1 Gew.-Teilen bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten (A), (B) und (C) eines für Polyadditionsreaktionen an Polyisocyanaten üblichen Katalysators durchgeführt wird. 55

22. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass in Stufe a) eine Vormischung der Komponenten (A) (i), (A) (ii), (A) (iii) und ggf. (B) hergestellt wird und die Vormischung aus Stufe a) dann in den Stufen b) und c) eingesetzt wird.

23. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass in Stufe a) eine Vormischung der Komponenten (A) (i), (A) (ii) und ggf. (B) hergestellt wird, die Vormischung aus Stufe a) dann in Stufe b) vollständig eingesetzt wird und die Komponente (A) (iii) erst in Stufe c) umgesetzt wird.

24. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass die Neutralisations-Komponente (D) in einer solchen Menge zugegeben wird, dass der Neutralisationsgrad bezogen auf die freien Carboxyl-Gruppen des Polyurethan-Prepolymers bei 70 bis 100 Equivalent-%, insbesondere bei 90 bis 100 Equivalent-%, liegt. 60

25. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass in Stufe d) das Polyurethan-Prepolymer aus Stufe c) mit dem vorgefertigten Gemisch aus Wasser, der Neutralisations-Komponente (D) und der Entschäumer-Komponente (E) überschichtet und anschließend vermischt wird. 65

DE 199 59 170 A 1

26. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass in Stufe d) das Polyurethan-Prepolymer aus Stufe c) in das vorgefertigte Gemisch aus Wasser, der Neutralisations-Komponente (D) und der Entschäumer-Komponente (E) eingerührt wird.

5 27. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 26, dadurch gekennzeichnet, dass die Neutralisations-Komponente (D) bereits nach Stufe c) in das Polyurethan-Prepolymer eingerührt wird.

28. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 27, dadurch gekennzeichnet, dass die Stufe d) bei einer Temperatur von 20 bis 80°C, insbesondere bei 40 bis 60°C, durchgeführt wird.

10 29. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 28, dadurch gekennzeichnet, dass in Stufe e) die Kettenverlängerungs-Komponente (F) in einer solchen Menge eingesetzt wird, dass der Kettenverlängerungsgrad bezogen auf die freien Isocyanat-Gruppen des Polyurethan-Harzes bei 10 bis 100 Equivalent-%, insbesondere bei 50 bis 100 Equivalent-%, liegt.

15 30. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 29, dadurch gekennzeichnet, dass die Kettenverlängerungs-Komponente (F) ggf. bereits in Stufe d) als vorgefertigtes Gemisch mit Wasser, der Neutralisierungs-Komponente (D) und der Entschäumer-Komponente (E) verwendet wird.

31. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 30, dadurch gekennzeichnet, dass die Stufe e) bei einer Temperatur von 20 bis 80°C, insbesondere bei 30 bis 50°C, durchgeführt wird.

15 32. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 31, dadurch gekennzeichnet, dass die Verarbeitungszeit zwischen dem Abschluss der Stufe c) und dem Abschluss der Stufe e) weniger als 1 Stunde, vorzugsweise weniger als 30 Minuten, beträgt.

20 33. Verwendung der nach den Ansprüchen 1 bis 32 hergestellten selbstemulgierbaren, wässrigen Polyurethan-Harze im Baubereich als Bindemittel für ein- oder zweikomponentigen Beschichtungen, Dichtstoffe, Klebstoffe, Lacke, Membranen, Sportbodenbeläge und Versiegelungen für die Oberflächen von mineralischen Baustoffen, wie z. B. Beton, Gips, Zement, sowie Glas, Holz und Holzwerkstoffe, Papier, Metall oder Kunststoff.

25

30

35

40

45

50

55

60

65